

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takako KAMO

GAU:

SERIAL NO: 09/160,583

EXAMINER:

FILED: September 25, 1998

FOR: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	9-261577	SEPTEMBER 26, 1997
JAPAN	10-243182	AUGUST 28, 1998

A Certified copy of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

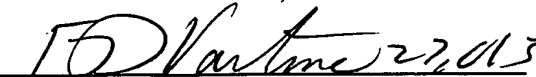
(B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 7/98)

Docket No. 0050-1545-0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takako KAMO

GROUP ART UNIT:

SERIAL NUMBER: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY



REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO:</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	9-261577	SEPTEMBER 26, 1997
JAPAN	10-243182	AUGUST 28, 1998

A Certified copy of the corresponding Convention Applications will be submitted prior to payment of the Final Fee.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220

(OSMMN 1/97)

Docket No. 0050-1545-0

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takako KAMO

FOR: NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

FILED: Herewith

LIST OF INVENTOR'S NAME AND ADDRESS

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

Listed below are the name and address of the inventor for the above-identified patent application.

Takako KAMO
Ibaraki, JAPAN

A declaration containing all the necessary information will be submitted at a later date.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No: 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220

(OSMMN 1/97)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 7 年 9 月 2 6 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 9 年特許願第 2 6 1 5 7 7 号

出 願 人

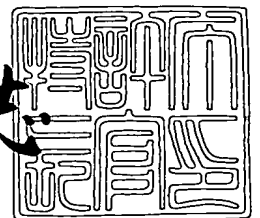
Applicant (s):

三菱化学株式会社

1 9 9 8 年 8 月 2 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号 出証特平 1 0 - 3 0 6 8 6 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 J00465

【提出日】 平成 9年 9月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明の名称】 非水二次電池

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内

【氏名】 加茂 卓子

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代表者】 三浦 昭

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702254

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極、セパレーターおよび電解質を含む非水電解液から成る非水二次電池において、負極体活物質が少なくとも銀及び硫黄を含有する化合物であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 負極体活物質が $A g_a S_b X_c$ ($X: Fe, Bi, Cu, W, Nb, Ni$ 又は Zn から選ばれた少なくとも一つの元素、 $a: b: c$ が $1: 0.2 \sim 1: 0.5$) であることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水二次電池に関する。更に詳しくはアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンを吸蔵放出可能な物質を負極の活物質とする非水二次電池に関するものであり、特に高電圧、高エネルギー密度でしかも充放電特性が優れるとともにサイクル寿命が長く信頼性の高い新規な二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

非水二次電池には幾つかの種類があるが、正極に遷移金属酸化物、負極としてリチウムを用いるリチウムイオン二次電池が代表的である。近年携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い経済性と機器の小型軽量化の観点から再充放電可能でかつ高エネルギー密度化を進める研究開発が活発に行われているが充放電サイクル寿命の面でまだ不十分である。従来この種の電池の負極を構成する負極活物質としては金属リチウムを単独で用いた場合が電位がもっとも卑であるため、電池とした時の出力電圧、エネルギー密度が最も高いが充放電に伴い負極上にリチウムのデンドライドが生成し充放電による劣化が大きくサイクル寿命が短いのみならず、内部短絡につながるために危険性が高いという問題があった。この問題を解決するため負極活物質としてリチウムとAl等他金属との合金を用いた例が数多く報告されてきたがこれらの材料はリチウムのデンドライドによる内

部短絡の懸念を防ぐには至っていない。

その後、合金に代わるリチウムの吸蔵及び放出能のある材料の開発が行われ、炭素材料が見いだされ実用化された。しかし炭素材料は容量の限界があり、さらに高容量の材料が望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデンドライド発生が極めて少ない非水二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記のような課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、負極活物質に銀及び硫黄を含有する化合物を使用すると低い電位で高い容量が得られることを見だし本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、正極と負極、セパレーターおよび電解質を含む非水電解液から成る非水二次電池において、負極体活物質が銀及び硫黄を含有する化合物であることを特徴とする非水系二次電池に関する。

以下本発明を詳細に説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する負極体活物質としては、少なくとも銀及び硫黄を含有する化合物である。銀及び硫黄を含有する化合物としては、具体的には $Ag_a S_b X_c$ ($X: Fe, Bi, Cu, W, Nb, Ni$ 又は Zn から選ばれた少なくとも一つの元素、 $a:b:c$ が $1:0.2 \sim 1:0 \sim 0.5$) で示される化合物が好適に用いられる。該化合物の最も好ましいものとしては硫化銀が挙げられる。これらの化合物は結晶構造を有するものでも非晶質状態でもよい。

【0006】

硫化銀は市販品があり、これを使用しても良く、任意に製造する場合には、銀含有化合物溶液に硫化水素などを通じて、生成する沈殿を、不活性ガス雰囲気中、還元ガス雰囲気中あるいは真空中で、加熱乾燥を必要に応じて焼結させる方法

等が挙げられる。

本発明における負極活物質は上記のようにして得られた化合物をそのままもしくは必要により粉碎整粒や造粒および成形加工を施した後に負極活物質として用いることができるし、またリチウムもしくはリチウムを含有する物質との電気化学的反応により、リチウムイオンを吸蔵させてリチウムを含有する材料を得る方法でリチウム化させたものを負極活物質として用いてもよい。得られた活物質は、必要に応じて解砕、或いは粉碎する。粒径は特に限定されるものではないが0.01から50 μm 、好ましくは0.1から50 μm が良い。

【0007】

次に本発明の活物質を用いて電池の電極を作る方法について説明するが、その方法は以下の記載により特に限定されるものではない。本発明の二次電池活物質に結着剤、溶媒等を加えて、スラリー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0008】

上記の目的で利用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルローズ等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0009】

上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリブ

ロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。

【0010】

活物質と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が電極粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が粒子表面に付着した形態などが挙げられる。電極粉体と上記結着剤との混合割合は、活物質に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と活物質の結着性に劣る。

【0011】

以下に、本発明の活物質を負極活物質として用いた場合の、非水系二次電池の構成を詳細に述べるが、本発明はその要旨を越えない限り以下によって限定されるものではない。正極材としては、従来から知られているいずれも使用でき、特に限定されるものではない。具体的には、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 およびこれらの非定比化合物、 MnO_2 、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 TeO_2 、 GeO_2 等を用いることができる。

【0012】

電解液は、有機溶剤に電解質を溶解したものであれば、特に限定されるものではなく、従来から知られているいずれも使用できる。有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピランおよびその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエ

ーテル類や、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上混合して使用される。また、電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

【0013】

電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上記電解液を含浸させる。電池の構成としては、帯状の正極と負極をセパレーターを介して渦巻き状にした構造や、正極と負極をセパレーターを介して積層した構造方法等が採用される。

【0014】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。なお本発明はこの実施例によって特に限定されるものではない。

図面の説明

図1は本発明による非水二次電池の負極性能評価に用いた試験用電池の一例を示すコイン型電池の断面図である。

図において1は負極端子を兼ねるケースであり外側片面をNiめっきしたステンレス鋼板を絞り加工したものである。2は後述の本発明による負極活物質を用いて形成された負極であり負極ケース1に接着され電氣的に接続されている。5は外側片面をNiめっきしたステンレス鋼製の対極ケースであり対極端子を兼ねている。4は対極として用いたリチウム金属箔であり対極ケース5に接着され電氣的に接続されている。3はポリプロピレンを主体とするガスケットであり負極ケース1と対極ケース5の間に介在し、負極とリチウム対極の間の電氣的絶縁性を保つと同時に対極ケース開口縁が内側に折り曲げられかしめられることによって電池内容物を密封、封止している。電池の大きさは外径20mm、厚さ2.5mmである。6はポリエチレンの多孔質フィルムから成るセパレーターで電解液

が浸漬されている。

【0015】

負極の作成とこれを使用した試験電池の作成

図1で示される負極2を次のようにして作成した。市販の純度99%の Ag_2S （高純度化学研究所製）を自動乳鉢にて粒径 $10\mu m$ 以下まで粉碎整粒したものを本発明による負極活物質として用いた。このようにしてえられた負極活物質に導電材としてグラファイトを、結着剤としてテフロンを重量比80対12対8の割合で混合して負極合剤とし、 $3\text{ton}/\text{cm}^2$ で直径6mm、厚さ0.5mmのペレットに成型した後 130°C の減圧乾燥機内で24時間乾燥させた。こうして得られた負極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させた図1で示した構造のコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを $1.0\text{mol}/\text{L}$ の割合で溶解させたものを用いた。こうして作成した電池を電池Aとする。

比較のために、負極活物質として、 Ag_2S の代わりにグラファイトを使用した以外は同様にして、電池を作成した。この電池を電池Bとする。

【0016】

電池評価

基準充放電試験は、電流密度 0.2mA で極間電位差が 0V になるまでドープを行い、電流密度 0.4mA で極間電位差が 1.5V になるまで脱ドープを行った。この条件で充放電サイクル試験を行ったときの2サイクル目の充放電特性を表1に示す。本発明の電池Aが低い電位で高い容量を示すことがわかる。

【0017】

【表 1】

表 1 放電特性

	平均電位 V	d (g/cm ³)	容量 mAh/g	容量 mAh/cc
電池 A	0.25	7.32	330	2400
電池 B	0.15	2.2	390	858

【0018】

【発明の効果】

以上示したように本発明の二次電池は、負極活物質として特定の化合物を用いたため、高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデンドライド発生が極めて少ない非水二次電池である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

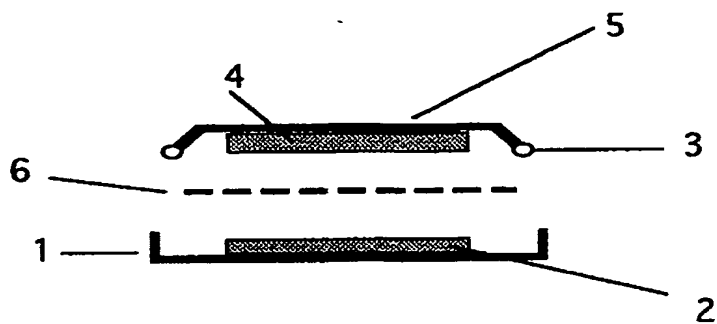
本発明における非水系二次電池の構造例である。

【符号の説明】

- 1 負極ケース
- 2 負極
- 3 ガスケット
- 4 対極
- 5 対極ケース
- 6 セパレーター

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電圧、高エネルギー密度でかつ充放電を繰り返した時のリチウムのデントライト発生が少ない電池を提供する。

【解決手段】 負極体活物質が少なくとも銀及び硫黄を含有する化合物であることを特徴とする非水二次電池。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000005968
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100103997
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化学株
式会社内
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社